



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

195794
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 11 D 1/28

(22) Přihlášeno 02 10 78
(21) (PV 6350-78)

(40) Zveřejněno 31 05 79

(45) Vydáno 15 05 82

(75)
Autor vynálezu

ŠORM MILOSLAV ing. CSc., PRAHA, NOVÁK JAN ing. CSc., RAKOVNÍK,
PETERKA VLASTIMIL ing. CSc., ROZTOKY u Křivokláta, PROCHÁZKA
KAREL, RAKOVNÍK, NEŠPŮREK STANISLAV RNDr. CSc., PRAHA ČMOL
JIRÍ ing. CSc., ÚSTÍ NAD LABEM a SKALSKÝ JIRÍ ing., LVOV

(54) Způsob výroby sodných solí sulfonovaných monoglyceridů mastných kyselin

1

Předmětem vynálezu je způsob výroby sodných solí sulfonovaných monoglyceridů mastných kyselin obecného vzorce I,



(I)

kde

R představuje alkylový nebo alkenylový radikál s 6 až 22 uhlíkovými atomy v řetězci, vykazujících výborné prací, čisticí a emulsifikační vlastnosti. Sloučeniny obecného vzorce I lze způsobem podle vynálezu připravit reakcí mastných kyselin s 2,3-epoxypropylsulfonem sodným v prostředí vodných organických rozpouštědel a za přítomnosti alkalických katalyzátorů.

Připravené produkty mají ve své molekule hydrofilní a hydrofobní část a lze je tedy zařadit do skupiny tenzidů. Tenzidy nacházejí stále širší uplatnění prakticky ve všech odvětvích průmyslu. Kromě původního určení jako suroviny pro výrobu pracích, čisticích a textilních pomocných prostředků, značně vzrostlo jejich využití jako emulgátorů a dispergátorů umožňujících nové technologie. Výroba a použití tenzidů obvykle vychází z uhlovodíků a mastných alkoholů.

2

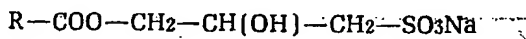
Tenzidy na bázi mastných alkoholů jsou velmi kvalitní, avšak jejich ceny v poslední době na světových trzích značně vzrůstají. Uhlovodíkové typy, například nejrozšířenější alkylbenzensulfonáty sodné mají požadované vlastnosti, avšak jejich biologická odbouratelnost je v těch nejlepších případech dosti nízká. V daleko menší míře vycházejí výroby tenzidů přímo z mastných kyselin (kromě mýdla, jehož nevýhody jsou všeobecně známy). Důvodem jsou obecně nižší užité vlastnosti tenzidů na bázi mastných kyselin.

Jedním z tenzidů, jehož výroba vychází z mastných kyselin, jsou alkalické soli sulfonovaných monoglyceridů mastných kyselin. Jako první popsali přípravu tohoto typu tenzidů ve svých patentech C. C. Clark (US patent č. 2 006 309) a N. R. Tucker (US patent č. 2 289 391, 2 342 562 a 2 342 563), přičemž využili reakce solí mastných kyselin se sodnou solí kyseliny 1-chlor-2-hydroxypropyl-3-sulfonové v přítomnosti amidů organických kyselin, resp. reakce mastných kyselin nebo jejich chloridů s 1,2-dihydroxypropyl-3-sulfonem sodným.

Později byly popsány několika autory některé fyzikální vlastnosti a chemické chování tenzidů tohoto typu a kinetický průběh jejich vzniku [A. Kluge a E. Koszórowski,

Fette. Seifen. Anstrichmittel 63, 835 (1961), (R. N. Mukhurjea and A. Guphta, ibidem 70, 167 (1988), (R. N. Mukhurjea and A. Guphta, ibidem 71, 53 (1989)). Výše uvedené postupy přináší však některé nevýhody. Především produkty bývají znečištěny při reakci vznikajícím chloridem sodným, který je nutné z reakční směsi izolovat. V některých případech je výtěžek snižován vznikem vedlejších produktů, jako například sulfáty diglyceridů mastných kyselin apod. Z praktického hlediska lze za největší nedostatek těchto postupů považovat tu skutečnost, že reakce je nezbytně provádět v bezvodém prostředí, neboť i malé množství vody v přítomnosti solí mastných kyselin způsobuje hydrolýzu připravených tenzidů. Práce v bezvodém prostředí je technologicky velmi náročná a dávkování bezvodých mýdel do reakční směsi přináší další nároky na lidskou práci.

Některé výše uvedené nevýhody, hlavně však práci v bezvodém prostředí lze odstranit podle vynálezu, jehož podstatou je způsob výroby sodných solí sulfonovaných monoglyceridů mastných kyselin obecného vzorce I,



(I)

kde

R představuje alkylový nebo alkenylový radikál s 6 až 22 uhlíkovými atomy v řetězci, vyznačeným tím, že se nechá reagovat 0,5 až 5 hmotnostních dílů alkylkarboxylové nebo alkenylkarboxylové kyseliny obsahující 6 až 22 uhlíkových atomů v řetězci s 1 hmotnostním dílem 2,3-epoxypropylsulfonanu sodného při 110 až 150 °C v prostředí vodného organického rozpouštědla po dobu 0,3 až 10 hodin, přičemž reakce je urychlována alkalickými katalyzátory, které se do reakce přidávají v množství 0,001 až 0,1 hmotnostních dílů. Produkt se izoluje buď odpařením rozpouštědla, nebo ochlazením reakční směsi. Výhodou tohoto postupu je snadné dávkování mastných kyselin v roztaveném stavu, dobré výtěžky reakce i za přítomnosti vody a průběh reakce bez vzniku vedlejších anorganických produktů.

Kromě kyseliny kaprinové, laurové, stearové, rafinační směsi mastných kyselin čísla kyselosti 189,6 (směs nasycených a nenasyacených mastných kyselin obsahujících 16 až 18 uhlíkových atomů v řetězci) nebo stearinu 1 (ekvimolární směs kyseliny palmitové a stearové), lze pro přípravu tenzidů vzorce I použít i jiné alkyl-, resp. alkenylkarboxylové kyseliny obsahující 6 až 22 uhlíků v řetězci, a to buď chemicky čisté, nebo jejich vzájemné směsi získané syntetickou cestou nebo zpracováním živočišných, resp. rostlinných tuků a olejů.

Druhou hlavní komponentu tvoří 2,3-epo-

xypropylsulfonan sodný. Pro přípravu vysoce čistých tenzidů vzorce I použijeme 2,3-epoxypropylsulfonan sodný připravený podle francouzského patentu č. 1 369 825 reakcí 1-chlor-2-hydroxypropyl-3-sulfonanu sodného a hydroxidem sodným ve vodném metanolu. Chlorid sodný, který při reakci vzniká, je v daném rozpouštědle prakticky nerozpustný a sulfát po ochlazení směsi vykryštalizuje. V ostatních případech, kdy se tenzid použije přímo pro přípravu různých pracích a čistících prostředků, je možné použít 2,3-epoxypropylsulfonan sodný znečištěný chloridem sodným, který v konečném přípravku není nijak na závadu. Operace s méně čistým sulfátem jsou méně nákladné a přináší menší nároky na lidskou práci.

Reakce mastných kyselin s 2,3-epoxypropylsulfonanem sodným se provádějí v přítomnosti alkalických katalyzátorů, které se přímo nezúčastňují samotné reakce, ale průběh reakce značně urychlují. Jako katalyzátor lze použít různé terciární aminy, jako například trimethylamin, triethylamin, tripropylamin, triisopropylamin, tributylamin aj., některé aromatické aminy, například pyridin apod., alkalické hydroxidy, například hydroxid lithný, hydroxid sodný, hydroxid draselný aj. Alkalické katalyzátory se do reakce přidávají v množství od 0,001 do 0,1 hmotnostních dílů, vztaženo na počáteční množství mastné kyseliny. Provádí-li se výše zmíněná reakce bez přítomnosti alkalických katalyzátorů, je průběh reakce mnohem pomalejší a rovněž tak výtěžky tenzidů jsou mnohem nižší.

Jako rozpouštědla se nejlépe osvědčila polární organická rozpouštědla, obzvláště alkoholy, v mnohem menší míře ketony, jejichž teplota varu se pohybuje v oblasti teplot 110 až 150 °C. Velmi vhodné jsou monomethyletherethylenglykolu (t. v. 122 až 127 °C) a monomethyletherethylenglykolu (t. v. 133 až 137 °C), které jsou běžně dostupné v technickém měřítku. V těchto rozpouštědlech jsou použité mastné kyseliny dobře rozpustné. Vzhledem k tomu, že 2,3-epoxypropylsulfonan sodný je v uvedených rozpouštědlech prakticky nerozpustný a pro průběh reakce je výhodné provádět reakci v homogenním prostředí, přidává se do reakční směsi 0,01 až 5 hmotnostních dílů vody. Uspořádání pokusu je takové, že se nejprve rozpustí 2,3-epoxypropylsulfonan sodný ve vodě za normální teploty a potom se přidá organické rozpouštědlo, mastná kyselina a katalyzátor a směs se zahřeje na teplotu varu rozpouštědla pod zpětným chladičem, přičemž vznikne homogenní roztok. Směs se zahřívá při této teplotě 0,3 až 10 hodin. Obvykle během 1 až 5 h proběhne reakce do vysoké konverze. Průběh reakce lze sledovat průběžně např. titrací vzorku směsi na obsah volných karboxylových skupin. Organická rozpouštědla o teplotě varu nižší než 110 °C jsou méně vhodná, neboť průběh reakce je pomalý. Rovněž tak roz-

pouštědla s vyšší teplotou varu nad 150 °C mají omezené použití, neboť při reakci již mohou vznikat vedlejší a rozkladné produkty a rovněž tak zpracování reakční směsi je obtížnější a klade větší nároky hlavně na vakuovou techniku.

Po proběhnutí reakce do vysoké konverze se reakce zastaví buď ochlazením směsi na teplotu laboratoře, nebo se rozpouštědlo přímo odpaří za normálního nebo sníženého tlaku a surový produkt se bez dalšího čištění upraví do požadované formy. Volné mastné kyseliny, jsou-li v produktu přítomny, se zneutralizují alkalickým louhem. První způsob zpracování reakční směsi se volí tehdy, chceme-li připravit tenzidy ve velmi čistém stavu.

Následující příklady objasňují použitelnost vynálezu a jejich počet a obsah nikterak neomezují šíři vynálezu.

Příklad 1

16 hmotnostních dílů 2,3-epoxypropylsulfonanu sodného bylo rozpouštěno ve 30 hmotnostních dílech vody a k roztoku bylo postupně přidáno 30 hmotnostních dílů monoethyletheru ethylenglykolu, 8,6 hmotnostních dílů kyseliny kaprinové a 1,5 hmotnostních dílů triethylaminu. Reakční směs byla 4,5 h zahřívána při t. v. rozpouštědla pod zpětným chladičem. Po ochlazení vykrystaloval produkt vzorce I ($R = C_9H_{19}$), který byl rekrystalizován ze směsi ethanolu s vodou (9:1). Produkt je dobře rozpustný v horké vodě.

Příklad 2

4 hmotnostní díly 2,3-epoxypropylensulfonanu sodného byly rozpouštěny v 5 hmotnostních dílech vody a ke vzniklému roztoku bylo postupně přidáno 5 hmotnostních dílů kyseliny laurové, 0,5 hmotnostních dílů pyridinu a 30 hmotnostních dílů monoethyletheru ethylenglykolu. Reakční směs

byla 5 h refluxována pod zpětným chladičem. Zpracování směsi bylo analogické, jak bylo uvedeno v příkladu 1. Byl izolován produkt obecného vzorce I, kde $R = C_{11}H_{23}$. Tenzid je dobře rozpustný v horké vodě.

Příklad 3

6,4 hmotnostních dílů 2,3-epoxypropylsulfonanu sodného bylo rozpouštěno v 10 hmotnostních dílech vody a k roztoku postupně přidáno 40 hmotnostních dílů kyseliny stearové, 0,1 hmotnostních dílů hydroxidu sodného. Směs byla 3 h refluxována pod zpětným chladičem a produkt obecného vzorce I ($R = C_{17}H_{35}$) se přímo použije k výrobě pracích prostředků.

Příklad 4

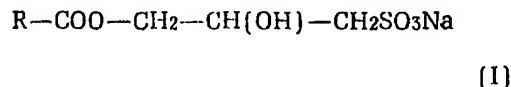
16 hmotnostních dílů 2,3-epoxypropylsulfonanu sodného bylo rozpouštěno v 28 hmotnostních dílech vody a k roztoku bylo postupně přidáno 15,5 hmotnostních dílů rafinační směsi mastných kyselin č. k. 189,6 hmotnostních dílů monoethyletheru ethylenglykolu a 1,5 hmotnostního dílu hydroxidu draselného. Reakční směs byla refluxována 6 h pod zpětným chladičem a rozpouštědlo bylo po této době odpařeno za vakua. Po upravení pH na 7,5 hydroxidem sodným byl získaný produkt použit přímo pro přípravu pracích a čistících prostředků.

Příklad 5

16 hmotnostních dílů 2,3-epoxypropylsulfonanu sodného bylo reagováno analogicky, jak je uvedeno v příkladě 4, s 20 hmotnostními díly stearinu I, 100 hmotnostními díly monoethyletheru ethylenglykolu, 30 hmotnostními díly vody a 1 hmotnostním dílem triethylaminu. Po 6 h byl surový produkt izolován obdobně jako v příklad 4 a použit k přípravě pracích a čistících prostředků.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby sodných solí sulfonovaných monoglyceridů mastných kyselin obecného vzorce I,



kde

R představuje alkyl nebo alkenyl s 6 až 22 uhlíkovými atomy v řetězci, vyznačený tím, že se smísí 0,5 až 5 hmotnostních dílů

alkylkarboxylové nebo alkenylkarboxylové kyseliny obsahující 6 až 22 uhlíkových atomů v řetězci s 1 hmotnostním dílem 2,3-epoxypropylsulfonanu sodného v prostředí 0,5 až 10 hmotnostních dílů organického polárního rozpouštědla a 0,001 až 5 hmotnostních dílů vody a směs se udržuje za případného míchání při teplotě 50 až 200 °C nejlépe při 110 až 150 °C po dobu 0,3 až 10 h za přítomnosti 0,001 až 0,1 hmotnostních dílů alkalického katalyzátoru s výhodou terciárních aminů a alkalických hydroxidů.